

DOI: 10.11779/CJGE20240208

# 高压实膨润土与孔隙溶液化学作用机制研究进展

廖饶平<sup>1</sup>, 陈永贵<sup>\*1,2</sup>, 刘 聰<sup>1</sup>, 叶为民<sup>1,2</sup>, 乌东北<sup>3</sup>, 王 琼<sup>1,2</sup>

(1. 同济大学土木工程学院地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 土木工程防灾减灾全国重点实验室(同济大学), 上海 200092;  
3. 同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 高压实膨润土作为高放废物深地质处置首选缓冲/回填材料, 在处置库近场热-水-力-化多场耦合环境中必然会与孔隙溶液发生化学作用, 使蒙脱石溶解甚至相变, 导致工程屏障缓冲性能衰减失效。在全面阐述孔隙溶液化学作用对高压实膨润土缓冲性能影响规律的基础上, 系统总结了高压实膨润土与孔隙溶液化学作用机制的最新研究成果。分析表明, 层状蒙脱石溶解相变为架状矿物是导致膨润土比表面积、相对质量密度、持水性能、膨胀性能、防渗性能等发生衰减的关键因素。孔隙溶液对高压实膨润土的化学作用机制包括矿物化学相变和化学胶结作用。其中, 矿物化学相变与孔隙溶液化学组成、pH、温度和活性催化离子有关, 可分为同晶相变和溶解重结晶两种机制; 化学胶结与膨润土干湿循环产生盐渍沉淀填充和硅铝酸盐胶凝物胶结作用密切相关。膨润土中矿物的溶解速率不仅与自身反应表面积、所受应力和溶解平衡有关, 还与孔隙溶液的化学组成、pH、温度和活性催化离子等环境因素密切相关。针对膨润土内的反应体系, 进一步明确化学反应参数、胶结作用影响和多场耦合反应模型仍是今后膨润土化学演化需要深入研究的重点方向。

**关键词:** 深地质处置库; 高放射性废物; 高压实膨润土; 孔隙溶液; 化学作用机制; 进展

**中图分类号:** TU413      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4548(2025)05-1089-10

**作者简介:** 廖饶平(1993—), 男, 博士研究生, 主要从事环境地质与非饱和土力学研究。E-mail: lrp\_liao@tongji.edu.cn。

## Research advances in chemical interaction mechanism between highly compacted bentonite and pore solution

LIAO Raoping<sup>1</sup>, CHEN Yonggui<sup>1,2</sup>, LIU Cong<sup>1</sup>, YE Weimin<sup>1,2</sup>, WU Dongbei<sup>3</sup>, WANG Qiong<sup>1,2</sup>

(1. Department of Geotechnical Engineering, College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key

Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Chemical Science and

Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The highly compacted bentonite, as the preferred buffer/backfill materials, is inevitably subjected to chemical erosion in the T-H-M-C environment of the high-level radioactive waste repositories, leading to dissolution or phase transition of smectite, and diminishing the buffer performance. The latest researches on the chemical mechanism are summarized on the basis of reviewing the effects of the solution on the buffer performance of the compacted bentonite. The analysis indicates that the dissolution or phase transformation of layered smectite into a framework mineral is the key factor leading to the attenuation of the specific surface area, density, water retention, swelling and permeation resistance of bentonite. The chemical interaction mechanisms include mineral phase transformation and chemical cementation. The phase transformation of minerals is influenced by chemical composition, pH, temperature and catalytic ions of the pore solution, and can be divided into isomorphous phase transformation and recrystallization. The chemical cementation associates with saline precipitate filling and the cementation of aluminosilicate gelation during wetting-drying cycles. The dissolution rate of minerals in bentonite is influenced by both the intrinsic factors like surface area and stress, and the extrinsic factors including pore solution. Further clarification of chemical reaction parameters, cementation effects and multi-field coupling reaction model within the bentonite reaction system remains the focus of further researches on the chemical evolution of bentonite in the future.

**Key words:** deep geological repository; high-level radioactive waste; compacted bentonite; pore solution; chemical interaction mechanism; advance

基金项目: 国家自然科学基金项目(42125701, 41977232, 42030714); 上海市教委科研创新计划项目(2023ZKZD26); 中央高校基本科研业务费项目: 土木工程I类高峰学科建设经费项目(2022-3-ZD-08)

收稿日期: 2024-02-04

\*通信作者 (E-mail: cyg@tongji.edu.cn)

## 0 引言

为永久封存核电工业与日俱增的高放射性废物, 在距地表深度 500~1000 m 的稳定岩体中构建深地质处置库, 已成为世界各国首选方案<sup>[1]</sup>。在多重屏障处置库中, 高压实膨润土因其优异的高膨胀性、低渗透性、强吸附性和良好的导热性, 被认为是最理想的工程屏障材料(图 1)。然而, 在处置库长达上万年的服役期间, 围岩地下水及其化学成分不断入渗, 形成膨润土孔隙溶液, 并长期遭受与核衰变热耦合作用, 对高压实膨润土造成化学侵蚀, 导致矿物相态变化和微观结构演化, 缓冲性能逐渐衰减。特别地, 处置库建设过程中还会使用大量混凝土材料, 不断老化衰解释放大量  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $OH^-$  离子, 极大地增强孔隙溶液的化学侵蚀性, 必将进一步加速膨润土有效矿物溶解, 严重威胁处置库长期稳定与运营安全。

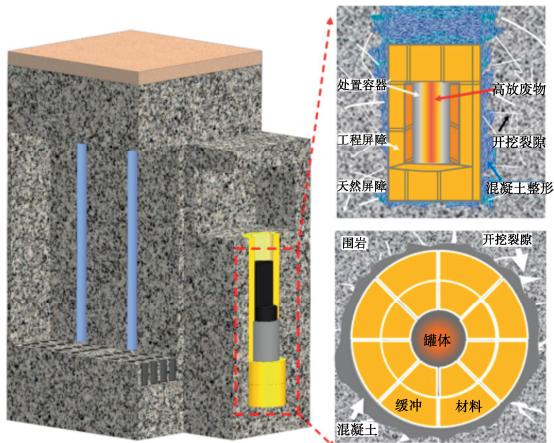


图 1 高放废物深地质处置库及多重屏障缓冲示意图

Fig. 1 Schematic diagram of deep geological repository and multiple barrier buffer for high-level waste

为此, 众多学者针对化学作用对膨润土缓冲性能影响开展了大量试验<sup>[2]</sup>, 发现膨润土中蒙脱石矿物发生溶解(蚀)、相变和化学胶结是造成膨润土质量损失、孔隙度增大和缓冲性能显著降低的主要原因<sup>[3-4]</sup>。矿物溶解方面, 围绕溶解平衡常数, 针对矿物自身反应表面积、所受应力状态和溶液的温度、pH 和饱和度等因素<sup>[5-8]</sup>, 测试建立了 70 多种常见黏土矿物溶解热力学参数数据库, 尤其是细化了蒙脱石等 2:1 型矿物和石英的溶解速率和模型, 为矿物化学反应计算提供了重要基础。矿物相变方面, 围绕蒙脱石矿物在不同离子环境, 如纯溶液、围岩界面、混凝土界面、罐体材料界面等孔隙溶液, 开展了大量热-化耦合作用下膨润土性能演化试验, 揭示了缓冲性能衰减与矿物相变的化学机制<sup>[9-11]</sup>, 为关键矿物蒙脱石在不同离子氛围下的

相变产物和化学过程提供了重要的理论基础。化学胶结方面, 围绕化学溶液作用下高压实膨润土膨胀和渗透等缓冲性能与孔隙结构的变化机制, 建立了化学作用与孔隙演化的理论关联<sup>[12-14]</sup>, 为高压实状态下膨润土缓冲性能的演化提供重要的化学本构基础。

尽管这些研究已经初步揭示了孔隙溶液与膨润土的化学作用过程受溶液化学组成、pH、温度和活性催化离子等多种因素的共同影响<sup>[5-8]</sup>, 但膨润土与孔隙溶液的化学作用机制在因素的影响量化、作用机理和相变产物等方面仍在争议, 亟需梳理总结后进一步深入系统研究。

为此, 本文基于膨润土与孔隙溶液化学作用的相关成果, 全面归纳了膨润土缓冲性能和矿物成分变化, 系统总结膨润土中矿物与孔隙溶液的化学作用机制和反应机理, 并进一步指出今后的研究重点, 以期为深地质处置库近场复杂环境下工程屏障长期缓冲性能演化评估、设计建造和运营管理提供依据。

## 1 膨润土矿物组成及近场水化环境

### 1.1 膨润土矿物组成

膨润土是以层状蒙脱石为主要矿物的高膨胀性黏土, 含有少量石英及微量的长石族和方解石等矿物, 不同国家所选膨润土的主要矿物组成如表 1 所示。蒙脱石作为影响膨润土缓冲性能的核心矿物成分, 由两层硅氧四面体通过共价氧桥与中间的铝氧八面体连接构成(图 2)。其 2:1 型层状晶体结构因硅氧四面体中的四价 Si 被三价 Al 同晶置换(最高可达 15%)<sup>[15]</sup> 和铝氧八面体中的三价 Al 被二价 Mg, Ca, Fe 等同晶置换(约 1/3)而使每个单位晶胞约有 0.2~0.6 的永久负电荷<sup>[16]</sup>。

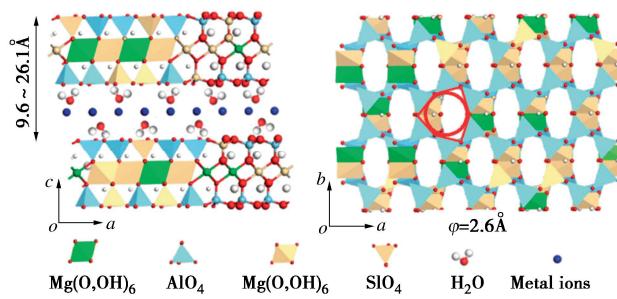


图 2 蒙脱石晶体结构示意图

Fig. 2 Crystal structure diagram of smectite

为平衡晶胞负电荷, 蒙脱石层间吸附有大量可交换金属阳离子和极性水分子使晶体延 c 轴发生晶格膨胀, 从而表现出优异的水化膨胀性能、愈合封闭性能、低渗透性能和高扩散阻滞性能。

表1 各国处置库所选膨润土的矿物成分对比

Table 1 Mineral composition of bentonite in disposal repositories of various countries

国家	名称	主要矿物含量/%	文献
中国	GMZ-Na 基	蒙脱石 (75.4), 石英 (11.7), 方英石 (7.3), 长石 (4.3), 高岭石 (0.8), 方解石 (0.5)	文献[17]
西班牙	FEBEX-Ca 基	蒙脱石 (92), 石英 (2), 斜长石 (2)	文献[18]
法国	MX80-Na 基	蒙脱石 (75.5), 石英 (15), 方解石 (1.4), 斜长石 (5~8)	文献[19]
日本	Kunigel-Na 基	蒙脱石 (73.2), 石英 (37.6) 斜长石 (4)	文献[20]

表2 各国处置库地下水离子成分

Table 2 Main ion components of groundwater of disposal repositories in various countries

国家	地下水类型	TDS/(g·L <sup>-1</sup> )	主要离子组成/(mmol·L <sup>-1</sup> )	文献
中国	花岗岩裂隙水	7.1	Na <sup>+</sup> (74), Ca <sup>2+</sup> (7), Cl <sup>-</sup> (53), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (30)	文献[12]
西班牙	花岗岩裂隙水	0.3	Na <sup>+</sup> (0.6), Ca <sup>2+</sup> (1.0), Cl <sup>-</sup> (0.4), HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2.5)	文献[21]
法国	黏土岩孔隙水	5.7	Na <sup>+</sup> (45), Ca <sup>2+</sup> (7), Cl <sup>-</sup> (40), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (16)	文献[22, 23]
日本	沉积岩 (海水)	42.4	Na <sup>+</sup> (480), Ca <sup>2+</sup> (11), Cl <sup>-</sup> (691), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (29)	文献[24]
韩国	花岗岩裂隙水	0.2	Na <sup>+</sup> (0.8), Ca <sup>2+</sup> (0.4), HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1.3), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0.1)	文献[25]

## 1.2 处置库近场水化环境

孔隙溶液作为决定膨润土缓冲行为的关键因素, 其化学成分主要来源于地下水入侵溶滤、混凝土衰解和废物罐体锈蚀等释放的化学物质。各国处置库场地和围岩性质不同, 地下水化学性质差异较大(表2), 如TDS从0.2 g/L变化到42.4 g/L, 主要阳离子为Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, 主要阴离子为Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。此外, 混凝土衰解释放的K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等离子, 进一步丰富了孔隙溶液的离子类型, 尤其是大量OH<sup>-</sup>的释放极大地增强了孔隙溶液pH值。混凝土衰解初期, 孔隙溶液pH甚至高达12.4~13.5, 即使在衰解后期, pH也长期稳定在10~12.6<sup>[26-27]</sup>。考虑到各国首选不锈钢罐体, 在上万年服役过程中不可避免地发生锈蚀并释放大量Fe<sup>2+</sup>或Fe<sup>3+</sup>, 实际孔隙溶液成分远比地下水更加复杂。

同时, 受衰变热影响, 高压实膨润土在长期服役过程中不可避免地经历反复干湿循环作用, 致使孔隙溶液离子成分浓缩积聚, 形成浓度更高、成分更复杂的高盐/高碱性溶液。在处置库近场高温、高应力耦合作用下, 膨润土必将发生矿物溶解相变, 致使缓冲性能衰减。

## 2 化学作用对膨润土性能的影响

孔隙溶液对膨润土的化学作用是基于矿物发生改变的化学过程, 矿物溶解、相变和化学胶结作用伴随着矿物组成和微观结构不断演化, 必然导致膨润土性能发生改变。蒙脱石在中性盐溶液中溶解度较小, 通常以同晶相变为主, 而在强碱和高温环境中, 蒙脱石溶解度增大, 倾向于发生溶解-重结晶相变。

### 2.1 物理特性

蒙脱石晶层负电荷和矿物含量对膨润土物理特性具有决定性作用。蒙脱石晶层不饱和负电荷含量决定了层间可交换阳离子容量(CEC)大小和膨胀性, 是

区别于不同蒙脱石矿物的本质特征。蒙脱石因晶层发生阳离子固定而引发不饱和负电荷变化。Kaufhold等在长期试验中发现<sup>[28]</sup>, 蒙脱石层间可交换阳离子在干燥脱水过程中可被晶胞结构永久固定, 在90℃下加热1.5 a后, 约有9%的阳离子被固定, 在120℃下加热4.5 a后, 约有14%的阳离子是固定。Ramirez等研究表明<sup>[29]</sup>, 蒙脱石相变通常从阳离子吸附固定的同晶相变开始, 进而发生晶格溶解-重结晶, 其CEC随着蒙脱石同晶相变而降低。

此外, 蒙脱石发生同晶相变和溶解-重结晶导致有效含量减少, 必然导致膨润土比表面积、液塑限、膨胀性和持水性降低。曾召田等<sup>[30]</sup>研究了MX-80膨润土粉末在90℃、0.5 mol/L NaOH溶液中的变化, 结果(图3)表明, 膨润土的相对质量密度和比表面积都随碱-热作用时间急剧下降, 90 d后降幅分别达13.6%和18.5%。郭招群<sup>[31]</sup>研究了GMZ膨润土粉末在90~210℃、0.5 mol/L NaOH溶液中的变化发现, 膨润土的液限、塑限、塑性指数及自由膨胀率均随碱-热作用时间逐渐降低; 温度越高, 下降越快; 持水性能也随碱-热作用时间而降低(图4)。

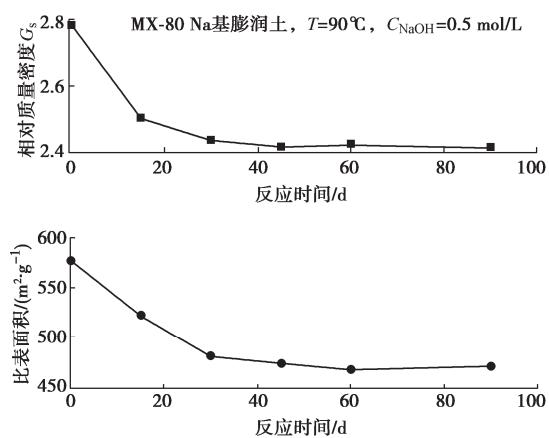
图3 碱-热作用下膨润土基本性能变化规律<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Basic properties of bentonite under alkali-heat action

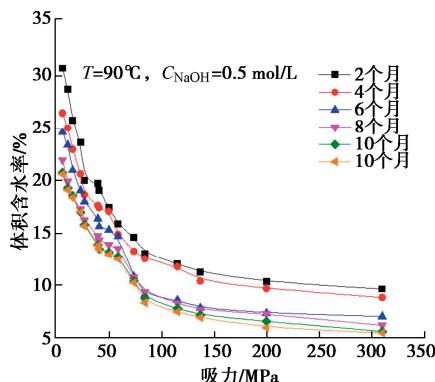
图 4 碱-热作用下膨润土持水性能随时间变化<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Water retention curves of bentonite under alkali-heat action

## 2.2 膨胀性能

膨润土与孔隙溶液的化学作用还伴随着膨胀性能衰减。陈龙<sup>[32]</sup>对比了不同水化离子对高压实膨润土最终膨胀应变的影响规律(图 5), 相同阳离子时,  $\text{OH}^-$ 对膨胀性能影响较  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  更显著; 同  $\text{OH}^-$  浓度下, 不同阳离子对膨胀性能的影响程度存在差异, 表现为  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。此外, 蒙脱石矿物相变与温度有关, 温度越高, 蒙脱石相变转化速率越快, 并与作用时间呈线性关系(图 6)<sup>[31]</sup>。

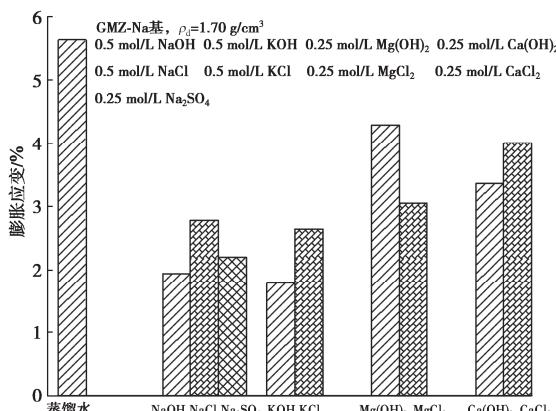
图 5 不同离子类型对膨润土膨胀变形的影响<sup>[32]</sup>

Fig. 5 Effects of ion types on swelling deformation of bentonite

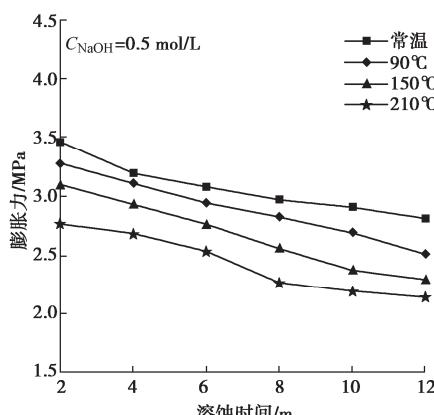
图 6 碱-热作用下膨润土最终膨胀力随时间变化<sup>[31]</sup>

Fig. 6 Final swelling pressures of bentonite under alkali-heat action

## 2.3 渗透性能

延缓地下水入渗和阻滞核素随孔隙溶液向外迁移是膨润土最为重要的缓冲功能之一。Ye 等<sup>[33]</sup>研究了不同 pH 和温度的碱性溶液入渗时, 高压实膨润土渗透性能的变化特征(图 7), 发现溶液 pH 和温度升高会导致膨润土渗透系数增大, 渗透系数与 pH 呈线性相关。陈宝等<sup>[34]</sup>也发现,  $\text{NaOH}$  溶液作用会造成膨润土中孔隙率和渗透系数增加。如图 8 所示,  $0.6 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液溶解后的压实膨润土相较于蒸馏水试样的集合体间小孔更加集中, 大孔孔径明显更大。可见, 碱性溶液抑制了膨润土集合体的水化裂解, 蒙脱石相变转化伴随着矿物的胶结变化。

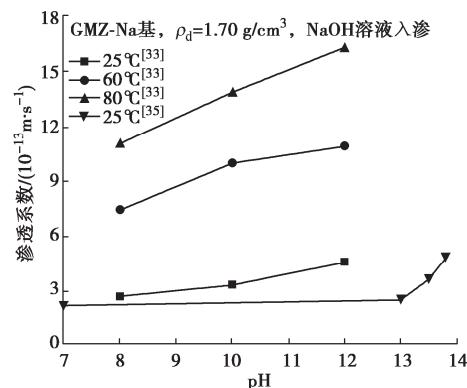
图 7 pH 和温度对压实膨润土饱和渗透系数的影响<sup>[33, 35]</sup>

Fig. 7 Effects of pH and temperature on permeability of bentonite

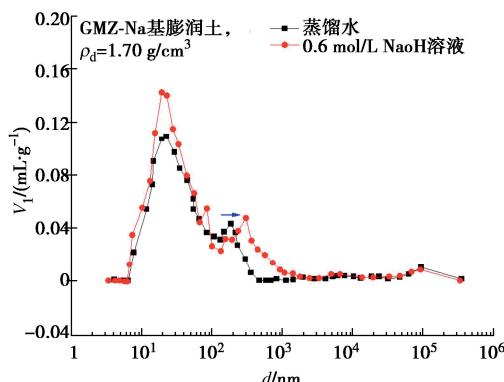
图 8 碱溶液饱和下压实膨润土孔径分布<sup>[34]</sup>

Fig. 8 PSD of bentonite in high alkali solution

## 3 膨润土与孔隙溶液的化学作用机制

膨润土与孔隙溶液的化学作用可概括为矿物溶解、矿物相变和土颗粒化学胶结, 如图 9。矿物溶解是矿物在溶液中发生结构破坏并释放出组成矿物的离子或分子的过程。矿物相变是矿物晶体结构状态和化学成分的改变以及新相矿物的产生构造过程, 从矿物晶体结构变化的角度可分为同晶相变和重结晶相变。土颗粒化学胶结是膨润土矿物溶解产生的游离水化硅/铝酸盐与孔隙溶液离子沉淀在膨润土孔隙间发生胶

联结合的化学过程。膨润土与孔隙溶液的化学作用使膨润土矿物组成、孔隙结构和缓冲性能发生改变。尤其是在衰变热持续供能作用下, 化学反应动力不断, 缓冲性能衰减加速的离子入侵使得膨润土劣化不断循环进行。

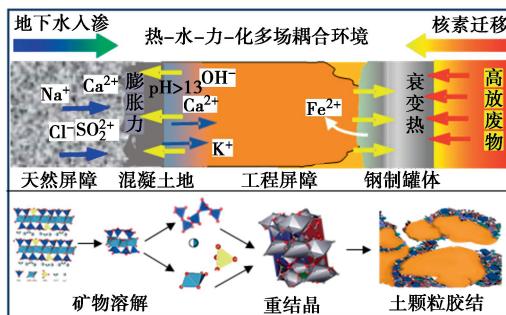


图9 高压实膨润土近场化学作用机制示意图

Fig. 9 Schematic diagram of near field chemical action mechanism of compacted bentonite

### 3.1 矿物溶解机制

矿物溶解是矿物表面的结构基团断键解离的过程, 不仅受矿物反应表面积、所受应力的影响, 还与孔隙溶液化学组成、pH、温度和活性催化离子等因素密切相关<sup>[6-8, 36-37]</sup>。通常, 矿物溶解速率采用过渡态理论用溶解平衡常数、反应表面积和饱和度相关参数加以描述。其中, 溶液中化学离子的影响视为多溶解-沉淀体系对目标矿物溶解饱和度的影响; 而温度和pH则视为对溶解平衡常数(活化能)的影响, 分别用阿伦尼乌斯型(Arrhenius)方程和试验拟合的方式确定参数, 一般表达如下<sup>[38]</sup>:

$$v = k_0 \cdot A_{\min} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot a_{\text{H}}^{n_{\text{H}}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \quad (1)$$

式中:  $v$  为矿物溶解速率 ( $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  或  $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ );  $k_0$  为常量;  $A_{\min}$  为矿物最小反应表面积;  $E_a$  为矿物溶解的表观活化能;  $R$  为谱适气体常数;  $T$  为绝对温度;  $a_{\text{H}}$  为溶液中  $\text{H}^+$  活性,  $n_{\text{H}}$  为  $\text{H}^+$  对应的反应阶数, 该项也可用  $\text{OH}^-$  项描述;  $a_i$  为溶液中其他可能的催化或抑制剂溶解速率的影响离子;  $g(I)$  项为离子强度;  $f(\Delta G_r)$  描述反应平衡进度 ( $\Delta G_r = 0$  时;  $0 \leq f(\Delta G_r) \leq 1$ )。

石英作为黏土最常见矿物, 其产物对其他硅酸盐矿物的溶解具有显著影响, 其溶解反应为



Rimstidt<sup>[13]</sup>测试了石英在  $23 \sim 430^\circ\text{C}$ 、溶液  $\text{pH}_\text{T}$  为  $1.1 \sim 12.3$ ,  $\text{Na}^+$  浓度为  $0 \sim 0.52 \text{ mol/L}$  时的溶解速率:

$$v = 0.646 \times 10^{-\frac{(74800)}{2.303RT}} + 11200 \times 10^{-\frac{(71600)}{2.303RT}} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.441} \cdot n_{\text{Na}^+}^{0.326} \quad (3)$$

式中:  $v$  为石英矿物溶解速率 ( $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ); 74800 为纯水中石英的活化能, 71600 为  $\text{NaOH}$  溶液中石英的

活化能 ( $\text{J/mol}$ )。

Choi 等<sup>[37]</sup>测试得到了石英矿物在不同温度、pH 和应力条件下的溶解拟合速率(图 10), 结果表明溶解速率的对数与 pH、温度和应力呈高度线性关系, pH 越大溶解速率越快, 温度和应力增大促进石英溶解起。

膨润土中蒙脱石、伊利石、云母和绿泥石等 2:1 型层状硅酸盐的溶解特性基本相同<sup>[7]</sup>, 研究表明, 层状硅酸盐矿物的溶解速率主要取决于 T-O-T 层中氧桥连接键的断裂, 而断键位置通常主要发生在金属-氧键, 较少发生在硅-氧键。较少量硅-氧键。断键后金属元素和硅酸盐基团各自独立反应并脱离, 此溶解过程分为 3 个阶段: ① 表面单个铝原子与氢氧根离子反应; ② 硅酸盐四面体基团整体脱离表面; ③ 前 2 步的产物与溶液中的物质反应形成最终产物<sup>[2]</sup>。根据该溶解机制, 蒙脱石矿物的溶解反应可表示为

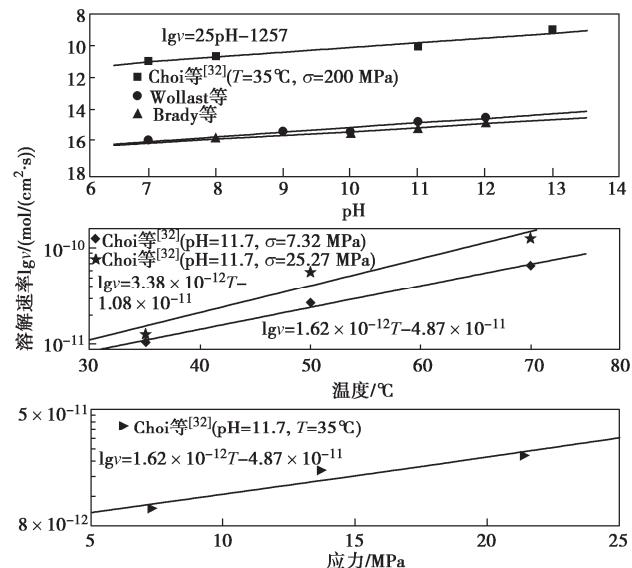
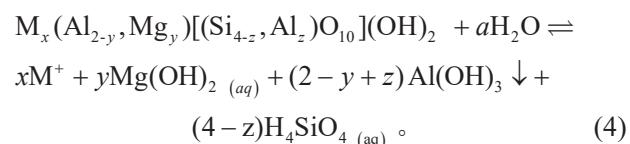


图 10 pH、温度和应力对石英矿物溶解速率的影响<sup>[37]</sup>

Fig. 10 Effects of pH, temperature and stress on dissolution rate of quartz minerals

通过对蒙脱石及同晶矿物在不同 pH 中的溶解速率(图 11)可知, 同晶型矿物的溶解速率大体相近。Rozalen 等<sup>[7]</sup>研究了 pH 和温度对蒙脱石溶解性的影响, 得到了蒙脱石的溶解动力学方程为

$$v = 0.0024 e^{-\frac{(221.86)}{RT}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.55} + 2.5 \times 10^{-13} e^{-\frac{(37.67)}{RT}} + 1.07 e^{-\frac{(309.76)}{RT}} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.31} \quad (5)$$

式中:  $v$  为溶解速率 ( $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ ); 221.86, 37.67, 309.76 分别为酸性、中性和碱性环境下的活化能 ( $\text{kJ/mol}$ )。

此外, 强酸和强碱也会促进蒙脱石矿物溶解(图 12); 温度越高, 蒙脱石溶解越迅速<sup>[7]</sup>。

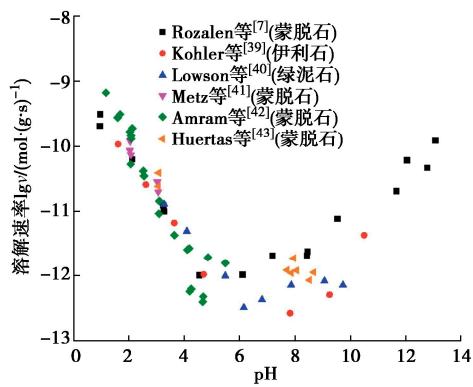
图 11 蒙脱石同晶矿物溶解速率随 pH 的变化<sup>[7, 39-43]</sup>

Fig. 11 Variation of dissolution rate of smectite isomorphous minerals with pH

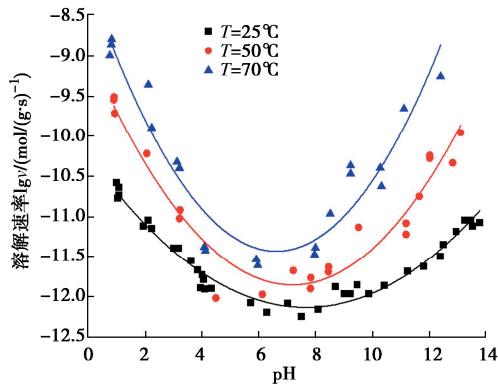
图 12 蒙脱石溶解速率随 pH 的变化<sup>[7]</sup>

Fig. 12 Variation of dissolution rate of smectite with pH

尽管现有研究对膨润土中主要矿物溶解速率的影响因素有较为全面认识,但这些结果多基于流动溶液条件下测试溶出的硅/铝元素计算得到,仅考虑了溶解的正反应速率,忽略了溶解产物累积对溶解速率的影响及次生矿物生成速率的分析。此外,矿物本身溶解表面积作为影响溶解速率重要因素,存在较大的量化困难。一方面,矿物反应的比表面积本身难以精确计量,另一方面,层状黏土的反应面积到底是按层状晶层整体表面还是晶层侧边缘表面进行计算仍有争议。整体而言,目前针对高压实膨润土孔隙溶液低流速条件下矿物溶解速率的研究仍然十分有限,尤其是离子扩散与矿物溶解的耦合量化更加稀少,石英矿物近场条件下的溶蚀量化仍是未来亟需研究的重要内容。

### 3.2 相变转化机制

膨润土中不同矿物的相变机制和过程不尽相同,与溶液成分和温度密切相关。其中,蒙脱石等层状矿物既有同晶相变,也有重结晶相变;而如石英等架状矿物仅发生重结晶相变。蒙脱石同晶相变在保持 2:1 型层状晶体结构不变的基础上,单元层内化学成分发生改变的化学过程,实质是同晶替换和层间阳离子脱水固定作用,通常发生在中性或弱酸碱环境。蒙脱石晶格内的同晶替换反应与离子直径有关,孔隙溶液中水合离子随着温度升高可挣脱结合水,以更小直径的

晶体离子进入硅氧四面体六节环中发生替代反应(图 2)。如表 3<sup>[44]</sup>,理论上,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  等小阳离子可通过干燥脱水进入到八面体片的二八面体空位中实现固定;而  $K^+$  直径恰好合适,在水-热环境下即可进入蒙脱石晶层内嵌在上下两个硅氧四面体六联环的中心,结合成配位数为 12 的  $K-O$  配位多面体实现固定;但  $Ca^{2+}$  和  $Na^+$  通常要很高温度( $>300^{\circ}C$ )才可以固定。同晶替代引起单位晶胞负电荷变化,同时也造成层间离子吸附和层间水合作用改变,蒙脱石相变为近似矿物的类型如表 4 所示<sup>[45]</sup>。可见,蒙脱石同晶相变与孔隙溶液离子成分和干湿循环作用密切相关。在富镁环境中,  $Mg^{2+}$  侵入蒙脱石晶格与  $Al(III)$  发生同晶替换,当  $Al(III)$  完全被  $Mg^{2+}$  取代时,蒙脱石相变为滑石矿物<sup>[46]</sup>。在富钾环境中,  $K^+$  嵌入晶层间且四面体中的  $Si(IV)$  约有 1/6 被  $Al(III)$  替代时,蒙脱石完全相变为伊利石矿物<sup>[47]</sup>;而当四面体中的  $Si(IV)$  约有 1/4 被  $Al(III)$  替代时,蒙脱石因  $K^+$  的交换嵌入倾向于相变为白云母<sup>[48]</sup>;在富铁环境中,八面体中的  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  持续被  $Fe^{3+}$  替代时,  $K^+$  的交换嵌入倾向于相变为海绿石<sup>[49-50]</sup>。因孔隙溶液离子组成复杂,蒙脱石相变产物往往以非标准型矿物出现,并从无序混层逐渐过渡到有序混层矿物。

表 3 常见离子在水溶液中的直径<sup>[44]</sup>

Table 3 Diameters of common ions in aqueous solution

离子类型	$D_c$ (Å)	$D_s$ (Å)	$D_H$ (Å)
$H^+$	—	(0.56)	(4.56)
$Na^+$	1.90	3.68	7.16
$K^+$	2.66	2.50	6.62
$NH_4^+$	2.96	2.50	6.62
$Mg^{2+}$	1.30	6.94	8.56
$Ca^{2+}$	1.98	6.20	8.24
$Fe^{2+}$	1.50	6.88	8.56
$Fe^{3+}$	1.20	8.12	9.14
$Al^{3+}$	1.00	8.78	9.50
$OH^-$	3.52	(0.92)	(6.00)
$Cl^-$	3.62	2.42	6.64
$NO_3^-$	5.28	2.58	6.70
$CO_3^{2-}$	5.32	5.32	7.88
$SO_4^{2-}$	5.80	4.60	7.58

注:  $D_c$  为晶体直径;  $D_s$  为斯托克斯直径;  $D_H$  为水化离子直径。

表 4.2 : 1 型二八面体层状黏土矿物对比<sup>[45]</sup>

Table 4 Comparison of stratified clay minerals of type 2 : 1 dioctahedral

层间物质	单位晶胞携带的负电荷量 $X$	矿物种类
无	$X=0$	叶腊石, 滑石
阳离子或水化阳离子	$0.2 < X < 0.6$	蒙脱石, 贝德石, 绿脱石
	$0.6 < X < 0.9$	黏粒蛭石
	$0.6 < X < 1$	伊利石, 水白云母
	$X=1$	水钠云母
	$X=2$	白云母, 钠云母
氢氧化物	$X$ 不定	珍珠云母
		绿泥石

此外, 蒙脱石同晶相变使得单位晶格负电荷和层间距减小, 在X射线衍射(XRD)中表现为 $d_{001}$ 主峰右移(图13)<sup>[21]</sup>; 因八面体 $\text{Al}^{3+}$ 被替换量增多, 在红外吸收(FTIR)光谱的522 cm<sup>-1</sup>附近由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 中 $\text{Si}-\text{O}$ 的弯曲振动的吸收峰强度变弱, 并逐渐向低波数区偏移, 而471 cm<sup>-1</sup>的吸收峰强度增强<sup>[51]</sup>。

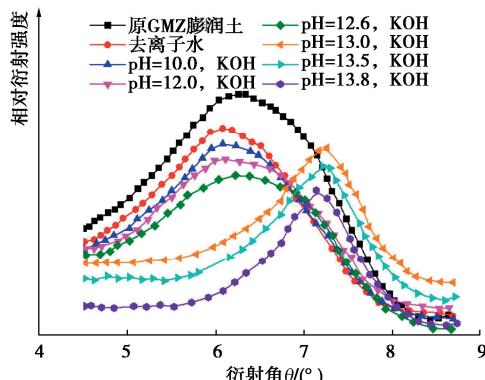
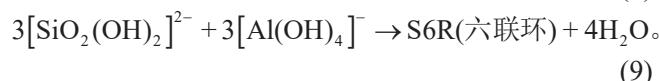
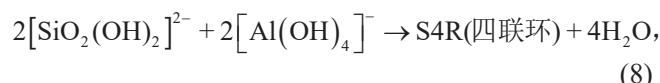
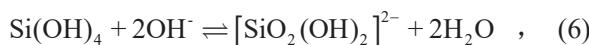


图13 不同碱溶液中蒙脱石 $d_{001}$ 衍射峰的变化<sup>[21]</sup>

Fig. 13 Reflection peaks of smectite  $d_{001}$  under alkali solutions

重结晶机制是膨润土中蒙脱石、石英等矿物完全溶解成硅氧四面体和氢氧化铝沉淀单体后, 在碱作用下进一步聚合结晶的过程, 反应过程如下:



在 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 聚合结构中, 硅铝四联环和六联环是最常见的稳定结构。如图14所示, 当溶液温度或碱性较低时, 单体离子通常以四联环或六联环的边-边连接为主, 形成松散架状结构的长石族矿物, 并因结合阳离子和硅铝比的不同呈现钾长石、钠长石、钙长石等不同构型; 当温度升高或碱性增强时, 边-边相连的四联环和六联环倾向于形成更稳定的笼状结构, 生成紧密架状结构的沸石族矿物, 在富钠环境中形成方沸石, 富钙环境中形成菱沸石, 富钾环境中形成麦钾沸石等, 在含 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 的孔隙溶液中常以钙十字沸石的形式存在<sup>[11]</sup>。

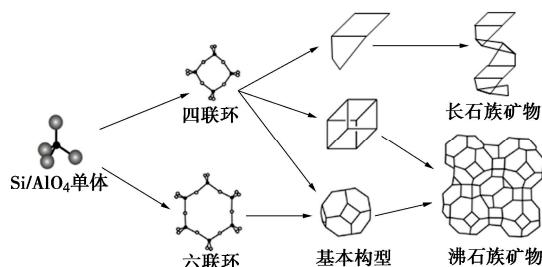


图14 硅/铝四面体重结晶转化示意图

Fig. 14 Schematic diagram of Si/Al tetrahedral crystallization

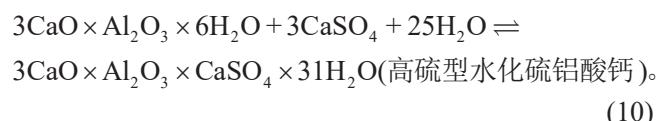
膨润土矿物溶解重结晶过程中, 矿物晶体形态、比表面积、相对质量密度和膨胀性等都会发生较大改变。蒙脱石层状晶层因膨胀分离, 集合体比表面积较其他层状黏土矿物大, 且远大于架状长石族和沸石族矿物, 导致蒙脱石相变后比表面积快速下降; 同时, 由于蒙脱石相变矿物相对质量密度: 蒙脱石(2.78) > 钠长石(2.61) > 方沸石(2.24)<sup>[30]</sup>, 导致膨润土相变也伴随相对质量密度减小。此外, 蒙脱石同晶相变使得晶胞负电荷减小, 溶解重结晶导致的层状矿物向架状矿物转化共同导致了膨润土化学作用后膨胀性能衰减。

综上可知, 由于黏土矿物化学反应十分缓慢, 且高压实膨润土对溶液离子具有阻滞和选择滤过作用, 现有膨润土矿物相变研究多采用增加离子浓度、升高温度或泥浆制样等方式进行加速测试, 与近场环境条件相差较大, 仅定性研究了矿物演化趋势。实际上, 高压实膨润土孔隙溶液对矿物化学演化过程的影响十分复杂, 现有化学作用下高压实膨润土缓冲性能和矿物相变的量化研究仍十分有限。

因此, 高压实膨润土在孔隙溶液化学作用下矿物相变速率及其对缓冲性能影响的量化模型研究仍是今后亟需高度关注的重要内容。

### 3.3 化学胶结机制

实际上, 孔隙溶液化学离子重结晶过程中还伴随着对土颗粒的化学胶结。蒙脱石和石英等硅铝酸盐矿物溶出的硅/铝基团极易与钙、镁离子结合, 生成水化硅铝酸盐凝胶<sup>[12-14]</sup>, 对尚有膨胀潜力的蒙脱石及其同晶相变矿物形成胶结固化。此外, 孔隙溶液中其他盐渍沉淀, 如方解石、石膏和氢氧化钙等, 也是化学胶结作用的重要组成部分。然而, 高压实膨润土内的胶结固化并不能显著增加缓冲屏障的封闭性能。干湿循环过程中, 胶结土颗粒(矿物集合体)膨胀性的丧失反而会增大土颗粒和其间孔隙, 并在干缩末期的盐渍累积填充下逐渐发展成细网状胶结脉络, 进一步加剧优势通道的形成<sup>[4]</sup>。例如, 水化铝酸钙( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ )等水合晶体结构矿物, 在硫酸盐的作用下易发生结晶膨胀(体积膨胀221.86%, 见式(10)), 并在干湿循环的反复失水和吸收结晶过程中逐渐使胶结网络发展扩大, 形成更大的盐渍矿化孔隙, 使膨润土防渗和阻滞性能减弱<sup>[52]</sup>。



这些盐渍沉淀在热梯度和水力梯度的持续作用下, 经历反复溶解和沉淀, 并因溶解度差异而发生不同程度运移, 向着废物罐体热源端集聚分布<sup>[28-29]</sup>。

由此可见,化学胶结对膨润土膨胀性能的发挥和孔隙结构的改变具有重要影响。然而,化学胶结取决于矿物相变速率和孔隙溶液化学组分沉积,受限于高压实膨润土中缓慢的相变和离子迁移速率,现有研究仅认识到胶结作用的定性影响,如何区分矿物相变和化学胶结对缓冲性能的影响仍然存在较大困难。

因此,开展胶结作用、特别是干湿循环作用下胶结对土体微观结构和缓冲性能影响研究,也是未来深入研究的重要内容。

## 4 结论与展望

### 4.1 主要结论

(1)膨润土与孔隙溶液的化学作用包括矿物化学相变和化学胶结。其中,矿物化学相变与孔隙溶液化学组成、pH、温度和活性催化离子有关,包括同晶相变和溶解重结晶两种机制;化学胶结与膨润土干湿循环溶滤和矿物相变密切相关,主要为孔隙中盐渍沉淀填充和硅铝酸盐胶凝物胶结作用。

(2)膨润土在孔隙溶液中发生矿物相变和化学胶结是导致土体比表面积、相对质量密度、持水性能、膨胀性能、防渗性能等衰减的主要原因;其中层状蒙脱石溶解相变为架状矿物是导致缓冲性能下降的关键因素。

(3)蒙脱石在中性或弱碱环境下溶解速率较慢,相变时主要以层间阳离子脱水内迁的同晶相变为主;当碱性或温度较高、蒙脱石溶解较快时,相变以溶解重结晶为主,通常先转化成长石族矿物,而后转化为更稳定的沸石族矿物。

### 4.2 展 望

(1)确定膨润土主要矿物(蒙脱石和石英)在孔隙溶液中化学相变的反应参数。针对膨润土内的反应体系,确定各化学反应的平衡常数和动力参数是开展高压实膨润土化学演算的基础。

(2)开展化学胶结作用对压实膨润土缓冲性能演化的试验研究。压实膨润土中化学反应十分缓慢,现有研究无法准确地反映出压实膨润土因化学胶结作用导致的缓冲性能演化。开展压实膨润土胶结过程中缓冲性能演化研究也是开展高压实膨润土化学演算的另一重要基础。

(3)构建热-水-力-化多场耦合环境下,高压实膨润土在孔隙溶液反应过程中的缓冲性能演算模型。现有缓冲性能的演算模型缺乏考虑矿物化学反应过程,尤其是孔隙溶液离子迁移对反应及性能的影响尚未系统考虑。构建热-水-力-化多场耦合环境下高压实膨润土缓冲性能的演算模型是评价复杂近场环境下膨润土化学阻滞性能长期演化的重要内容。

(4)在此基础上,开展考虑化学作用的高压实膨润土屏障性能的长期演化研究。在科学确定废物罐体装载量及处置孔间距的基础上,进一步设计压实膨润土屏障参数,为中国深地质处置库永久安全运行提供坚实的理论依据。

### 参 考 文 献:

- [1] 崔玉军, 陈 宝. 高放核废物地质处置中工程屏障研究新进展[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(4): 842-847. (CUI Yujun, CHEN Bao. Recent advances in research on engineered barrier for geological disposal of high-level radioactive nuclear waste[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(4): 842-847. (in Chinese))
- [2] GAUCHER E C, BLANC P. Cement/clay interactions: a review: experiments, natural analogues, and modeling[J]. Waste Management, 2006, 26(7): 776-788.
- [3] 张虎元, 李小雅, 童艳梅, 等. 高庙子膨润土在模拟水泥浸出液中的黏土矿物相变[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 215-225. (ZHANG Huyuan, LI Xiaoya, TONG Yanmei, et al. Clay phase change of gaomiaozi bentonite in simulated cement solutions[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(1): 215-225. (in Chinese))
- [4] KARNLAND O, OLSSON S, NILSSON U, et al. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, 32(1/2/3/4/5/6/7): 275-286.
- [5] BAUER A, BERGER G. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C[J]. Applied Geochemistry, 1998, 13(7): 905-916.
- [6] RIMSTIDT J D. Rate equations for sodium catalyzed quartz dissolution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 167: 195-204.
- [7] ROZALEN M, HUERTAS F J, BRADY P V. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(13): 3752-3766.
- [8] RAMÍREZ S, CUEVAS J, VIGIL R, et al. Hydrothermal alteration of “La Serrata” bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions[J]. Applied Clay Science, 2002, 21(5/6): 257-269.
- [9] FERNÁNDEZ R, CUEVAS J, SÁNCHEZ L, et al. Reactivity of the cement-bentonite interface with alkaline solutions using transport cells[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(6):

- 977-992.
- [10] CHESHIRE M C, CAPORUSCIO F A, JOVÉ COLÓN C F, et al. Fe-saponite growth on low-carbon and stainless steel in hydrothermal-bentonite experiments[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **511**: 353-366.
- [11] SAVAGE D, WALKER C, ARTHUR R, et al. Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: a review of the role of secondary minerals[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2007, **32**(1/2/3/4/5/6/7): 287-297.
- [12] SUN Z, CHEN Y G, CUI Y J, et al. Effect of synthetic water and cement solutions on the swelling pressure of compacted Gaomiaozi(GMZ) bentonite: the Beishan site case, Gansu, China[J]. *Engineering Geology*, 2018, **244**: 66-74.
- [13] CUEVAS J, RUIZ A I, FERNÁNDEZ R, et al. Authigenic clay minerals from interface reactions of concrete-clay engineered barriers: a new perspective on Mg-clays Formation in alkaline environments[J]. *Minerals*, 2018, **8**(9): 362.
- [14] PEKALA M, WERSIN P, PASTINA B, et al. Potential impact of cementitious leachates on the buffer porewater chemistry in the Finnish repository for spent nuclear fuel-A reactive transport modelling assessment[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, **131**: 105045.
- [15] MITCHELL J K, SOGA K. *Fundamentals of Soil Behavior*[M]. New York: Wiley, 2005.
- [16] GARCÍA-ROMERO E, LORENZO A, GARCÍA-VICENTE A, et al. On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, **54**(Pt 1): 251-262.
- [17] CHEN Y G, DONG X X, ZHANG X D, et al. Combined thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted GMZ bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **166**: 318-326.
- [18] SUN D A, ZHANG L, LI J, et al. Evaluation and prediction of the swelling pressures of GMZ bentonites saturated with saline solution[J]. *Applied Clay Science*, 2015, **105/106**: 207-216.
- [19] KARNLAND O, OLSSON S, NILSSON U. *Mineralogy and Sealing Properties of Various Bentonites and Smectite-Rich Clay Materials*[R]. Stockholm: Svensk Kärnbränslehantering Ab, 2006.
- [20] LEE J O, LIM J G, KANG I M, et al. Swelling pressures of compacted Ca-bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2012, **129/130**: 20-26.
- [21] VILLAR M V, IGLESIAS R J, GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ C, et al. Hydraulic and mechanical properties of compacted bentonite after 18 years in barrier conditions[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **160**: 49-57.
- [22] WANG Q. *Hydro-Mechanical Behaviour of Bentonite-Based Materials Used for High-Level Radioactive Waste Disposal*[D]. Paris: Ecole Des Ponts Paris Tech, 2012.
- [23] 马婧, 陈永贵, 刘聪, 等. 化学作用下压实膨润土膨胀力响应机制研究进展[J]. 岩土工程学报: 1-10.(MA Jing, CHEN Yong-gui, LIU Cong, 等. Research progress on the swelling pressures mechanisms of compacted bentonite under chemical conditions[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*: 1-10. (in Chinese))
- [24] KOMINE H, YASUHARA K, MURAKAMI S. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2009, **46**(2): 177-189.
- [25] KIM S S, BAIK M H, KANG K C. Solubility of neptunium oxide in the KURT (KAERI Underground Research Tunnel) groundwater[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, **280**(3): 577-583.
- [26] 童艳梅, 张虎元, 周光平, 等. 高庙子膨润土中蒙脱石碱性溶蚀的矿物学证据[J]. 岩土力学, 2022, **43**(11): 2973-2982. (TONG Yanmei, ZHANG Huyuan, ZHOU Guangping, et al. Mineralogical evidence of alkaline corrosion of montmorillonite in GMZ bentonite[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, **43**(11): 2973-2982. (in Chinese))
- [27] 陈宝, 张会新, 陈萍. 高碱溶液对高庙子膨润土侵蚀作用的研究[J]. 岩土工程学报, 2013, **35**(1): 181-186. (CHEN Bao, ZHANG Huixin, CHEN Ping. Erosion effect of hyper-alkaline solution on Gaomiaozi bentonite[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, **35**(1): 181-186. (in Chinese))
- [28] KAUFHOLD S, DOHRMANN R, SANDÉN T, et al. Mineralogical investigations of the first package of the alternative buffer material test-I. Alteration of bentonites[J]. *Clay Minerals*, 2013, **48**(2): 199-213.
- [29] KAUFHOLD S, DOHRMANN R, WALLIS I, et al. Chemical and mineralogical reactions of bentonites in geotechnical barriers at elevated temperatures: review of experimental evidence and modelling progress[J]. *Clay Minerals*, 2023, **58**(3): 280-300.
- [30] 曾召田, 张瀚彬, 吕海波, 等. 高温强碱条件下膨润土物理性能的时效性[J]. 土木与环境工程学报(中英文): 1-8. (ZENG Zhaotian, ZHANG Hanbin, LÜ Haibo, et al. Aging

- effect on physical properties of bentonite under high temperature-strong alkaline conditions[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*: 1-8. (in Chinese)
- [31] 郭招群. 碱—热耦合作用下膨润土水力演化特征研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018. (GUO (QIAO Zhaoqun. Study on Hydraulic Evolution Characteristics of Bentonite under Alkali-Heat Coupling[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018. (in Chinese))
- [32] 陈 龙. 复杂化学环境下膨润土膨胀变形研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021. (CHEN Long. Study on Swelling Deformation of Bentonite in Complex Chemical Environment[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021. (in Chinese))
- [33] YE W M, ZHENG Z J, CHEN B, et al. Effects of pH and temperature on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2014, **101**: 192-198.
- [34] 陈 宝, 张会新, 陈 萍. 高碱溶液入渗对 GMZ 膨润土微观孔隙结构的影响[J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, **47**(4): 602-608. (CHEN Bao, ZHANG Huixin, CHEN Ping. Influence of hyper-alkaline solution infiltration on microscopic pore structure of compacted GMZ bentonite[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2013, **47**(4): 602-608. (in Chinese))
- [35] CHEN B, GUO J X, ZHANG H X. Alteration of compacted GMZ bentonite by infiltration of alkaline solution[J]. *Clay Minerals*, 2016, **51**(2): 237-247.
- [36] JORDI Cama, JIWCHAR Ganor. Natural and Engineered Clay Barriers[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 101-153.
- [37] CHOI J H, KIMOTO K, ICHIKAWA Y. Quartz dissolution experiments at various pH, temperature and stress conditions: CLSM and ICP-AES investigations[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, **66**(8): 2431-2440.
- [38] UETA S, SATOH H, KATO H, et al. Interlayer dissolution of montmorillonite observed by internal refraction interferometry[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2016, **53**(2): 184-191.
- [39] KÖHLER S J, DUFAUD F, OELKERS E H. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(19): 3583-3594.
- [40] LOWSON R T, BROWN P L, COMARMOND M C J, et al. The kinetics of chlorite dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(6): 1431-1447.
- [41] METZ V, AMRAM K, GANOR J. Stoichiometry of smectite dissolution reaction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(7): 1755-1772.
- [42] AMRAM K, GANOR J. The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(10): 2535-2546.
- [43] HUERTAS F J, CABALLERO E, JIMÉNEZ DE CISNEROS C, et al. Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(4): 397-407.
- [44] NIGHTINGALE E R Jr. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, **63**(9): 1381-1387.
- [45] 方邺森. 黏土矿物的分类[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1985(2): 125-127. (FANG Yesen. Classification of clay minerals[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1985(2): 125-127. (in Chinese))
- [46] FERNÁNDEZ R, CUEVAS J, MÄDER U K. Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, **40**(8): 1255-1264.
- [47] BAUER A, VELDE B. Smectite transformation in high molar KOH solutions[J]. *Clay Minerals*, 1999, **34**(2): 259-273.
- [48] VAN DE KAMP P C. Smectite-illite-muscovite transformations, quartz dissolution, and Silica release in shales[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2008, **56**(1): 66-81.
- [49] 张 明, 谢敬礼. 高放处置罐铁释放诱发膨润土矿物相变研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, **40**(4): 778-785. (ZHANG Ming, XIE Jingli. A review on the study of mineral phase transformation of bentonite induced by iron release in the high-level radioactive waste repository[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2021, **40**(4): 778-785. (in Chinese))
- [50] OSACKÝ M, ŠUCHA V, CZÍMEROVÁ A, et al. Reaction of smectites with iron in aerobic conditions at 75°C[J]. *Applied Clay Science*, 2013, **72**: 26-36.
- [51] WYPYCH F, FREITAS R A D. Developments in Clay Science[M]. Amsterdam: Elsevier, 2022: 3-35.
- [52] HE X, PAN Y, CASERES L, et al. Assessment of Aging Mechanisms for Concrete Exposed to Outdoor Air and Groundwater or Soil in Spent Nuclear Fuel Dry Storage Systems[R]. Houston: Nace International, 2018.